



⑪ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 23 188 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 08 B 9/08**  
B 08 B 7/00  
F 16 J 12/00

⑳ Aktenzeichen: P 44 23 188.1  
㉒ Anmeldetag: 1. 7. 94  
㉓ Offenlegungstag: 4. 1. 96

DE 44 23 188 A 1

㉑ Anmelder:  
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

㉒ Erfinder:  
Gaier, Hans, Dr.rer.nat., 85276 Pfaffenhofen, DE;  
Weis, Volker, 85276 Pfaffenhofen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Reinigung von Behältern wie Druckgasbehälter

⑤⑦ Das Verfahren betrifft die Reinigung von Behältern, im besonderen Druckbehälter, wie Druckgasbehälter für Kohlendioxid. Während diese bisher durch Aufheizen, Evakuieren und Spülen mit warmem Inertgas bei geringem Druck gereinigt werden, wird nun vorgeschlagen, überkritisches Kohlendioxid in die Behälter einzuleiten und diese damit zu spülen. Vorteilhaft wird dabei der Druck bis nahe dem maximal zulässigen erhöht. Das Verfahren ist besonders für die Bereitstellung von gereinigten Druckgasbehältern für hochreines Kohlendioxid geeignet.

DE 44 23 188 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere Druckbehälter wie Druckgasbehälter für Kohlendioxid, unter Verwendung eines Inertgases.

Druckgasbehälter aus Normal-, Leicht- und Edelstahl oder Aluminium werden bisher durch Aufheizen, Evakuieren und anschließendem Spülen mit einem Inertgas (Stickstoff, Helium, Argon) oder Sauerstoff von an der Oberfläche ab- oder adsorbierten Verunreinigungen gereinigt. Der Spülvorgang erfolgt mit bis auf 70°C erhitztem Inertgas, das mit einem Druck von etwa 1 bis 1,5 bar abs. durch den Druckgasbehälter geleitet wird. Zur Reinigung sind etwa 150 solcher Zyklen notwendig. Als Alternative bietet sich eine Reinigung der Behälter mittels Dampfstrahlen an, wobei die Behälter anschließend mittels Aufheizen und Evakuieren sowie eventuell Spülen mit einem Inertgas getrocknet werden.

Diese herkömmlichen Methoden zur Konditionierung von Druckgasbehältern entfernen im wesentlichen Wasser und nur zu einem geringen Teil Verunreinigungen aus den Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe und der halogenierten Kohlenwasserstoffe von den inneren Oberflächen der Druckgasbehälter. Außerdem bedingt die hohe Anzahl der erforderlichen Zyklen einen hohen Zeit- und Energieaufwand.

Die Verwendung von Kohlendioxid zur Extraktion (Supercritical Fluid Extraction, SFE) oder zur Chromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) setzt eine hohe Reinheit des Gases insbesondere betreffend der Substanzklassen der Kohlenwasserstoffe und der halogenierten Kohlenwasserstoffe, voraus. Für die genannten Anwendungen benötigt man Kohlendioxid mit einem Summengehalt von Kohlenwasserstoffen von höchstens einigen vpb und von halogenierten Kohlenwasserstoffen von höchstens einigen vpt. Beispielsweise ist es zum chromatographischen Nachweis von halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen wie Dioxinen, die üblicherweise nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, äußerst wichtig, daß das Lösungsmittel (mobiles Medium) selbst den betreffenden halogenierten Kohlenwasserstoff nicht enthält, um eine unverfälschte Messung bei der Chromatographie zu erhalten.

Die bisher geschilderten Lösungen zur Reinigung von Druckgasbehältern vermochten letztere nur unbefriedigend von den genannten Verunreinigungen zu befreien. Für die genannten Anwendungen muß bisher das in üblichen Druckgasbehältern gelagerte Kohlendioxid beispielsweise durch Adsorption nachgereinigt werden.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es deshalb, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Behältern zu entwickeln, daß sich insbesondere für die Reinigung von Druckgasbehältern eignet, in denen hochreines Kohlendioxid gelagert werden soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Inertgas Kohlendioxid bei einer Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur bis auf einen Druck oberhalb seines kritischen Drucks in den Behälter eingeleitet wird; und daß anschließend das Kohlendioxid durch Spülen des Behälters mit Kohlendioxid bei überkritischer Temperatur aus diesem entfernt wird.

Die erfindungsgemäße Verwendung von überkritischem Kohlendioxid zur Reinigung von Behältern ermöglicht eine optimale Desorption von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen von der Oberfläche und den Ventilen des Behälters. Das Lösungsvermögen des überkritischen Kohlendioxids für

die genannten Substanzklassen, wie beispielsweise Alkane, Alkene, Alkine, Aromate und deren halogenierte Derivate, übersteigt dasjenige der bisher verwendeten Inertgase (Stickstoff, Helium, Argon) um ein Vielfaches.

Erfindungsgemäß wird Kohlendioxid einer Reinheit  $> 4.5$  auf eine Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur (31°C) erwärmt und in den Behälter eingeleitet, bis ein Druck oberhalb des kritischen Drucks (73,8 bar) des Kohlendioxids erreicht ist. Voraussetzung ist dabei, daß der Behälter mindestens bis zu diesem Druck stabil ist. Das Kohlendioxid kann nunmehr entweder eine bestimmte Verweilzeit in dem Behälter verbleiben oder sogleich aus diesem entfernt werden, indem weiteres auf überkritische Temperatur erwärmtes Kohlendioxid in den Behälter eingeleitet wird, wobei durch ein Auslaßventil überschüssiges Kohlendioxid den Behälter verläßt. Die Spülphase erfolgt vorteilhaft ebenfalls bei einem konstanten Druck oberhalb des kritischen Druckes. Die Aufrechterhaltung von überkritischer Temperatur und überkritischem Druck während des Spülvorganges ist zur Aufrechterhaltung unveränderter Lösungseigenschaften des Kohlendioxids empfehlenswert.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für Druckgasbehälter mit Doppelventil, da in diesem Fall ein kontinuierliches Durchspülen des Behälters erfolgen kann. Das Kohlendioxid wird vorteilhaft bis auf einen Druck nahe des maximalen Prüfdrucks des Druckbehälters in diesen eingeleitet. Mit steigendem Druck nimmt die Dichte und damit das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels wie Kohlendioxid zu.

Es ist möglich, den Behälter selbst auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxids während des gesamten Reinigungsvorganges zu erwärmen, oder günstiger, das Kohlendioxid vor Einleiten in den Behälter mittels Wärmetausch auf eine Temperatur oberhalb etwa 31°C zu erwärmen. Es muß sichergestellt sein, daß während des gesamten Reinigungsvorganges eine überkritische Temperatur des Reinigungsmittels eingehalten wird.

Druckgasbehälter mit Doppelventil enthalten üblicherweise ein Tauchrohr zur Entnahme von Flüssiggas (beispielsweise Druckgasbehälter für verflüssigtes Kohlendioxid). Es ist besonders günstig, derartige Druckgasbehälter zu spülen, indem das Kohlendioxid über das Tauchrohr in den Druckgasbehälter hinein- und über das Gasventil aus diesem herausgeleitet wird. Hierbei wird die Flasche selbst samt ihrer Armaturen gereinigt.

Das durch Spülen des Behälters aus diesem entfernte Kohlendioxid kann von den in dem Gas gelösten Verunreinigungen durch Entspannen auf Atmosphärendruck befreit werden. Hierbei kühlt sich das Kohlendioxid stark ab, und die Verunreinigungen fallen aus. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch Absenken des Drucks des aus dem Behälter entfernten Kohlendioxids auf einen Druck unterhalb 73,8 bar, beispielsweise auf 60 bar, wodurch die Löslichkeit des Kohlendioxids rapide abnimmt. Das nunmehr flüssige Kohlendioxid kann dann durch adsorptive Reinigung von den enthaltenden Restverunreinigungen gereinigt werden. Die adsorptive Reinigung erfolgt beispielsweise durch Einschaltung einer oder mehrerer Adsorptionspatronen mit Zeolith und/oder Aktivkohle, durch die das flüssige Kohlendioxid geleitet wird. Der Einsatz solcher Adsorptionspatronen ist besonders empfehlenswert, wenn das Kohlendioxid im Kreislauf gefahren werden soll.

Das derart gereinigte Kohlendioxid läßt sich mit Vorteil durch Verdichten und Erwärmen auf seine überkriti-

schen Parameter zur weiteren Reinigung von Behältern oder zum Durchlaufen eines weiteren Reinigungszyklus desselben Behälters wiederverwenden.

Im folgenden soll anhand der einzigen Zeichnung das erfindungsgemäße Verfahren ausführlich beschrieben werden.

Die Zeichnung stellt schematisch eine Anlage zur Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung von Druckgasbehältern dar. Kohlendioxid wird aus dem Vorratsbehälter 1 über Leitung 2 einem Wärmetauscher 3 zugeführt, in dem es abgekühlt wird, um in flüssiger Form mittels des Membrankompressors 4 in den zu reinigenden Druckgasbehälter 6 gefördert zu werden. Vor Einleiten in den Druckgasbehälter 6 wird das Kohlendioxid mittels des Wärmetauschers 5 auf überkritische Temperatur erwärmt. Bei Erreichen eines überkritischen Druckes der vorteilhaft nur wenig unterhalb des maximal zulässigen Prüfdruckes des Druckgasbehälters 6 liegt erfolgt die Spülung des Druckgasbehälters 6. Auf überkritische Temperatur erwärmtes Kohlendioxid strömt über das Tauchrohr 7 in den Druckgasbehälter 6 ein und verläßt diesen über das Gasventil 8. Mittels eines Rückdruckreglers 9 wird das Kohlendioxid entweder gegen Atmosphärendruck oder auf einen Druck von etwa 60 bar entspannt. Bei einer Entspannung auf etwa 60 bar wird das Kohlendioxid durch einen weiteren Wärmetauscher 10 geleitet, der eine Temperatur von etwa Umgebungstemperatur herstellt. In diesem Fall wird über eine adsorptive Reinigung das Kohlendioxid im Kreislauf gefahren, indem es dem Zyklus über die Adsorptionspatrone 12 in der Leitung 2 wieder zugeführt wird.

Bei dem beschriebenen Druckgasbehälter 6 wird vorteilhaft das Kohlendioxid über den Wärmetauscher 5 auf etwa 45°C erwärmt und ein Druck von etwa 150 bar während der Reinigungs- und Spülphase im Druckgasbehälter 6 aufrechterhalten. Derartige Druckgasbehälter 6 für Kohlendioxid, die gemäß beschriebenem Verfahren gereinigt sind, eignen sich hervorragend zur Bereitstellung hochreinen Kohlendioxids beispielsweise für die Chromatographie.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere Druckbehälter wie Druckgasbehälter für Kohlendioxid, unter Verwendung eines Inertgases, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgas Kohlendioxid bei einer Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur bis auf einen Druck oberhalb seines kritischen Drucks in den Behälter (6) eingeleitet wird, und daß anschließend das Kohlendioxid durch Spülen des Behälters (6) mit Kohlendioxid bei überkritischer Temperatur aus diesem entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 für Druckbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid bis auf einen Druck nahe des maximalen Prüfdruckes des Druckbehälters (6) in den Druckbehälter (6) eingeleitet wird.
3. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid vor Einleiten in den Behälter (6) mittels Wärmetausch auf eine Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur erwärmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 für Druckgasbehälter mit einem Tauchrohr zur Entnahme von Flüssiggas, dadurch gekennzeichnet,

daß der Druckgasbehälter (6) gespült wird, indem das Kohlendioxid über das Tauchrohr (7) in den Druckgasbehälter (6) eingeleitet und über das Gasventil (8) aus diesem ausgeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Spülen des Behälters (6) aus diesem entfernte Gasinhalt auf Atmosphärendruck entspannt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Spülen des Behälters (6) aus diesem entfernte Gasinhalt auf einen Druck unterhalb des kritischen Drucks des Kohlendioxids entspannt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das entspannte Kohlendioxid durch adsorptive Reinigung von verbliebenen Restverunreinigungen befreit wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das entspannte und gereinigte Kohlendioxid wiederverdichtet und zur weiteren Reinigung von Behältern (6) verwendet wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

